

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 décembre 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 00/75207 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:
C08F 293/00, 2/38

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01438

(22) Date de dépôt international: 26 mai 2000 (26.05.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/07096 4 juin 1999 (04.06.1999) FR

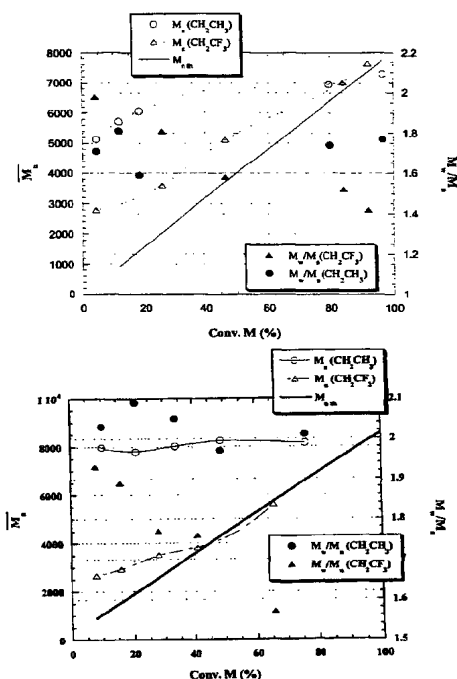
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): **RHO-DIA CHIMIE** [FR/FR]; 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement):
DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 35, Boulevard du Port-Royal, F-75013 Paris (FR). **CHARMOT, Dominique** [FR/US]; 114 Via Lago, Rinconada Hills, Los Gatos, CA 95032 (US). **ZARD, Samir, Z.** [FR/FR]; 6, Impasse des 4 Vents, F-91190 Gif Sur Yvette (FR). **FRANCK, Xavier** [FR/FR]; 6, Allée de la Résidence La Peupleraie, F-94260 Fresnes en France (FR).

[Suite sur la page suivante]

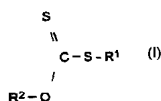
(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR POLYMERS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION USING HALOGENATED XANTHATES

(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE A L'AIDE DE XANTHATES HALOGENES



(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing polymers, which consists in contacting: an ethylenically unsaturated monomer; a source of free radicals; and a compound (I) or general formula (IA), wherein R^2 represents a group, a cycle or a heterocycle, substituted by at least a fluorine, chlorine and/or bromine atom.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de préparation de polymères, dans lequel on met en contact: un monomère éthyléniquement insaturé; une source de radicaux libres; et un composé (I) de formule générale (IA), dans laquelle R^2 représente un groupe, un cycle ou un hétérocycle, substitués par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome.



WO 00/75207 A1



(74) **Mandataire:** FEVRIER, Murielle; Rhodia Services, 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) **États désignés (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **États désignés (régional):** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE A L'AIDE DE XANTHATES HALOGENES

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire
5 "contrôlée" ou "vivante" donnant accès à des copolymères à blocs.

Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique.
Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation
que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène,
10 et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent
inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des
contraintes de mise en oeuvre sévères.

La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement
15 sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures
égales ou supérieures à l'ambiante. Cependant, jusqu'à récemment, il n'existait pas de
procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il
20 s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". La polymérisation
radicalaire contrôlée procède par croissance par propagation de macroradicaux. Ces
macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible
par couplage ou dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de
plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible
25 devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un
enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

Récemment des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ont été mises
au point, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être
réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O,
30 ou C-Halogène).

La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs
suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
- 35 2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
 - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
 - une distribution des masses resserrée,

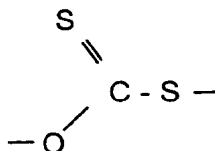
3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est supérieure ou égale à la vitesse de propagation) et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

10

La publication WO 98/58974 décrit un procédé de polymérisation radicalaire vivante permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé sans irradiation UV, par mise en œuvre de composés xanthates, dont la fonction est :



15

Cette polymérisation radicalaire permet de préparer des polymères à blocs en l'absence de source UV, à l'aide de tous types de monomères. Les polymères obtenus ne contiennent pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation. Ils sont fonctionnalisés en bout de chaîne et présentent un indice de polydispersité faible, inférieur à 2, voire à 1,5.

20

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation à l'aide de nouveaux précurseurs de type xanthate.

25

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type xanthate au cours duquel les masses molaires moyennes en nombre M_n des polymères obtenus sont bien contrôlées, c'est-à-dire proches des valeurs théoriques $M_{n\text{ th}}$, surtout en début de réaction de polymérisation.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation mettant en œuvre des précurseurs de type xanthate pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité (M_w/M_n) faible, c'est-à-dire proche de 1.

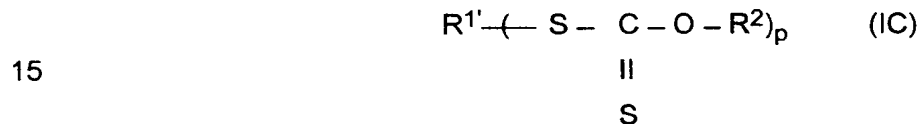
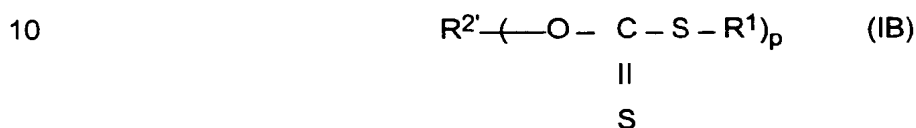
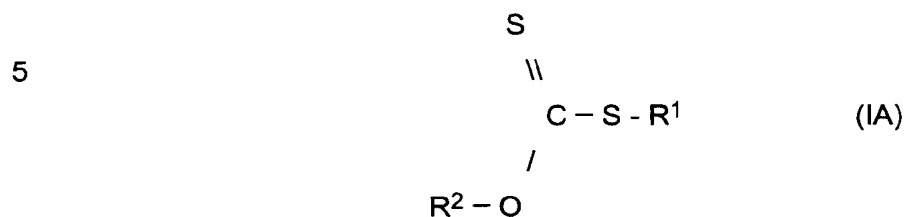
30

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de préparation de polymères, caractérisé en ce qu'on met en contact :

35

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,

- au moins une source de radicaux libres, et
- au moins un composé (I) de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :



dans lesquelles :

- **R²** et **R^{2'}** représentent :

- 20
- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou
 - . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou
 - . un hétérocycle (iii), saturé ou non,

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) étant substitués par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome,

- **R¹** et **R^{1'}** représentent :

- 25
- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
- 30
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes : alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino,
- 35
- guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
 R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou
 . une chaîne polymère,

5 - p est compris entre 2 et 10.

Le procédé selon l'invention consiste donc à mettre en contact une source de radicaux libres, un monomère éthyléniquement insaturé et un composé (I) de formule (IA), (IB) ou (IC).

10 Ce composé (I) porte une fonction xanthate. Selon la caractéristique essentielle de l'invention, la fonction xanthate porte un groupe R^2 ou $R^{2'}$ qui doit être substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome. De préférence, R^2 et $R^{2'}$ sont substitués par au moins un atome de fluor, et encore plus préférentiellement uniquement des atomes de fluor.

15 Selon une variante préférée, R^2 représente un groupe de formule : $-CH_2R^5$, dans laquelle R^5 est un groupe alkyle substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome. Selon ce mode, les groupes R^2 préférés sont les suivants :

- CH_2CF_3 ,
- $CH_2CF_2CF_2CF_3$,
- 20 - $CH_2CH_2C_6F_{13}$,

Selon une autre variante préférée, R^2 représente le groupe $CH(CF_3)_2$.

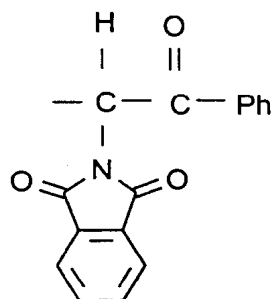
De préférence, dans les formules (IA) et (IB), R^1 représente :

- un groupe de formule $CR^1R^2R^3$, dans laquelle :
 - . R^1 , R^2 et R^3 représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-
 - 25 dessus, ou
 - . $R^1 = R^2 = H$ et R^3 est un groupe aryle, alcène ou alcyne,
 - ou un groupe de formule $-COR^4$ dans lequel R^4 représente un groupe (i), (ii) ou (iii) tel que définis ci-dessus.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les composé (I) lorsque

30 R^1 est un groupe choisi parmi :

- $CH(CH_3)(CO_2Et)$
- $CH(CH_3)(C_6H_5)$
- $CH(CO_2Et)_2$
- $C(CH_3)(CO_2Et)(S-C_6H_5)$
- 35 - $C(CH_3)_2(C_6H_5)$



5 dans lesquelles Et représente un groupe éthyle et Ph représente un groupe phényle.

Les groupes R^1 et $R^{1'}$ peuvent également représenter une chaîne polymère issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation. Pour les composés de formule (IC), on préfère ceux pour lesquels $R^{1'}$ est le groupe - CH_2 - phényl - CH_2 - ou le groupe - $CHCH_3CO_2CH_2CH_2CO_2CHCH_3$ -.

10 Selon le mode préféré de l'invention, le procédé de polymérisation met en œuvre un composé (I) de formule (IA). Les composés de formule (IA) préférés sont le α -(O-heptafluorobutylxanthyl)propionate d'éthyle ($R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$, $R^2 = CH_2CF_2CF_2CF_3$), le α -(O-trifluoroéthylxanthyl)propionate d'éthyle ($R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$, $R^2 = CH_2CF_3$) et le α -(O-tridécafluorooctanylxanthyl)propionate d'éthyle d'éthyle ($R^1 =$
15 $CHCH_3(CO_2Et)$, $R^2 = CH_2CH_2C_6F_{13}$).

Les composés de formules (IA), (IB) et (IC) sont facilement accessibles. Ils peuvent notamment être obtenus par réaction d'un alcool R^2OH avec du disulfure de carbone CS_2 (en présence d'hydruure d'hydrogène par exemple) ce qui conduit au xanthate $R^2O(C=S)S^-Na^+$. Ensuite, on fait réagir ce xanthate avec un halogénure d'alkyle R^1X ($X =$ halogène), ce qui conduit au xanthate halogéné : $R^2O(C=S)-SR^1$.

20

Selon le procédé de l'invention, la **source de radicaux libres** est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. Cependant, pour certains monomères, tels que le styrène, un amorçage thermique suffit à générer des radicaux libres.

25

Dans le premier cas, l'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de

30

dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

. les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est généralement déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé (II), de préférence d'au plus 5 % en mole.

Selon le procédé de l'invention, les **monomères éthyléniquement insaturés** sont plus spécifiquement choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- 5 - les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- 10 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le
- 15 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les
- 20 (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.
- 25 Pour la préparation des polyvinylamines, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

- 30 Pour la préparation des polyalcoolvinyliques, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

- 35 Les types et quantités de monomères polymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De préférence, elle est mise en oeuvre en émulsion.

De préférence, le procédé est mis en oeuvre de manière semi-continue.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et éventuellement de l'initiateur de polymérisation.

Généralement, le procédé est mis en oeuvre en l'absence de source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre le contrôle des masses moléculaires moyenne en nombre M_n des polymères. Ainsi, ces masses M_n sont proches des valeurs théoriques $M_{n\ th}$, $M_{n\ th}$ étant exprimée par la formule suivante :

$$M_{n\ th} = \frac{[M]_0}{[P]_0} \frac{X}{100} M_0$$

dans laquelle :

$[M]_0$ représente la concentration molaire initiale en monomère

$[P]_0$ représente la concentration initiale en composé précurseur

X représente la conversion du monomère exprimée en pourcentage

M_0 représente la masse molaire du monomère (g/mol).

Selon la présente invention, le contrôle de M_n est particulièrement visible en début de polymérisation.

En outre, le procédé de polymérisation selon la présente invention conduit à des polymères présentant un faible indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$ avec M_w : masse moléculaire moyenne en poids), proche de 1.

L'invention concerne donc également les **polymères** susceptibles d'être obtenus par le procédé qui consiste à mettre en contact au moins un monomère éthyléniquement insaturé, au moins une source de radicaux libres et au moins un composé de formule (IA), (IB) ou (IC).

Généralement, ces polymères présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

L'invention concerne aussi un **procédé de préparation de polymères multiblocs** dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé de polymérisation précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- 5 - à la place du composé (I) de formule (IA), (IB) ou (IC) le polymère issu de la mise en oeuvre précédente, dit polymère précurseur.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère à blocs selon l'invention peut donc consister à :

- (1) synthétiser un polymère précurseur par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé, d'une source de radicaux libres et d'un composé de formule (IA), (IB) ou (IC),

(2) utiliser le polymère précurseur obtenu à l'étape (1) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact de ce polymère précurseur avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé et une source de radicaux libres.

- 15 Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

Les composés de formule (IB) et (IC) sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composés, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir un copolymère à n blocs. Ainsi, si p vaut 2 dans la formule (IB) ou (IC), le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IB) ou (IC). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc est obtenu, ce polymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes. Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel

que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

Comme pour le procédé de polymérisation de polymère monobloc, ce procédé de polymérisation de polymères à blocs présente l'avantage de conduire à des polymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible. Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères à blocs.

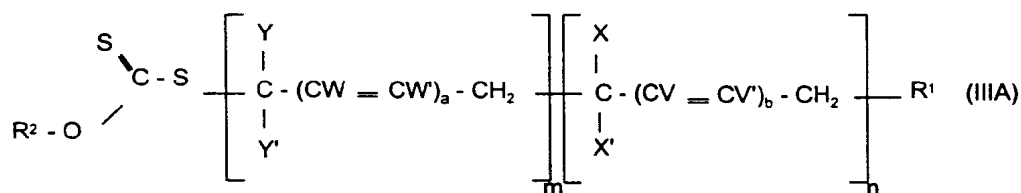
L'invention concerne donc les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Généralement, ces polymères à blocs présentent un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

L'invention concerne notamment les polymères à blocs qui présentent au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

Lors de la mise en œuvre des composés de formule (IA), les polymères à blocs obtenus présentent une structure du type :



dans laquelle :

- R², R¹ ont la même signification que précédemment,
- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R³, OR³, O₂COR³, NHCOH, OH, NH₂, NHR³, N(R³)₂, (R³)₂N⁺O⁻, NHCOR³, CO₂H, CO₂R³, CN, CONH₂, CONHR³ ou CONR³₂, dans lesquels R³ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou

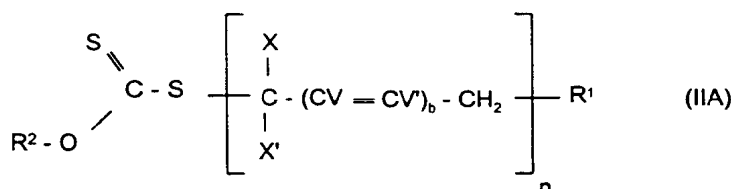
organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

- 5 - m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents.

Ces polymères à blocs sont issus de la mise en contact :

- 10 - d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_b = CH_2$,
 - d'un polymère précurseur de formule générale (IIA) :



- d'une source de radicaux libres.

- 15 Le polymère (IIA) est issu de la mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_a = CH_2$, d'un composé (I) de formule générale (IA) et d'une source de radicaux libres.

De préférence, dans la formule (IIA), n est supérieur ou égal à 6.

- 20 Les composés (IIA) particulièrement préférés sont les homopolymères de styrène ($Y' = H$, $Y = C_6H_5$, $b = 0$), d'acrylate de méthyle ($Y' = H$, $Y = COOMe$, $b = 0$), d'acrylate d'éthyle ($Y' = H$, $Y = COOEt$, $b = 0$), d'acrylate de butyle ($Y' = H$, $Y = COOBu$, $b = 0$), d'acrylate de tertibutyle ($Y' = H$, $Y = COOtBu$, $b = 0$), d'acétate de vinyle ($Y' = H$, $Y = OCOMe$, $b = 0$), d'acide acrylique ($Y' = H$, $Y = COOH$, $b = 0$), et pour lesquels :

- 25 - $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$, $CH(CO_2Et)_2$ ou $C(CH_3)_2(C_6H_5)$, et
 - $R^2 = -CH_2CF_3$, $-CH_2CF_2CF_2CF_3$ ou $CH_2CH_2C_6F_{13}$.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

- 30 La figure 1 donne les courbes d'évolution de M_n et M_w/M_n en fonction du taux de conversion du monomère acrylate d'éthyle par mise en œuvre d'un xanthate selon l'invention et d'un xanthate selon l'art antérieur.

La figure 2 donne les courbes d'évolution de M_n et M_w/M_n en fonction du taux de conversion du monomère styrène par mise en œuvre d'un xanthate selon l'invention et d'un xanthate selon l'art antérieur.

EXEMPLES**EXEMPLES 1 - SYNTHÈSES DE PRECURSEURS DE FORMULE (IA) (xanthates)****Exemple 1.1 - Synthèse du précurseur a-(O-heptafluorobutylxanthyl)propionate d'éthyle (A)**

Dans un ballon en verre, on met 1g (5 mmol) d'heptafluorobutanol en solution dans 10 ml de DMF (N,N-diméthylformamide). On ajoute 0,6 ml (10 mmol) de CS₂. La solution est refroidie à 0°C puis on ajoute 0,24 g (5 mmol) de NaH. Après 1 heure d'agitation à 0°C, on ajoute 0,6 ml (4,5 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate. La solution est agitée 1 heure à 0°C puis 2 heures à température ambiante avant d'être diluée par de l'éther éthylique. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide, puis le brut réactionnel est purifié par colonne (9/1 : heptane / acétate d'éthyle). On isole 1,5 g (88 % de rendement) de produit A.

Exemple 1.2 - Synthèse du précurseur a-(O-trifluoroéthylxanthyl)propionate d'éthyle (B)

Dans un ballon en verre, on met 2 g (20 mmol) de trifluoroéthanol en solution dans 40 ml de DMF. On ajoute 2,4 ml (40 mmol) de CS₂. La solution est refroidie à 0°C, puis on ajoute 0,96 g (20 mmol) de NaH. Après 1 heure d'agitation à 0°C, on ajoute 2,34 ml (18 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate. La solution est agitée 1 heure à 0°C, puis deux heures à température ambiante avant d'être diluée par de l'éther éthylique. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide, puis le brut réactionnel est purifié par colonne (9/1 : heptane / acétate d'éthyle). On isole 3,4 g (69 % de rendement) de xanthate B.

Exemple 1.3 - Synthèse du précurseur a-(O-tridécafluoro-octanyl)propionate d'éthyle (C)

Dans un ballon en verre, on met 1,1 ml (5 mmol) de tridécafluorooctanol en solution dans 10 ml de DMF. On ajoute 0,6 ml (10 mmol) de CS₂. La solution est refroidie à 0°C puis 0,24 g (5 mmol) de NaH sont ajoutés. Après 1 heure d'agitation à 0°C, on ajoute 0,6 ml (4,5 mmol) d'éthyl 2-bromopropionate. La solution est agitée 1 heure à 0°C, puis 2 heures à température ambiante avant d'être diluée par de l'éther éthylique. Elle est ensuite lavée à l'eau, puis à la saumure. La phase organique est concentrée sous vide puis le brut réactionnel est purifié par colonne (9 /1: heptane / acétate d'éthyle). On isole 2,27 g (93 % de rendement) de xanthate C.

EXEMPLES 2 - SYNTHÈSES DE POLYMERES (homopolymères)

5 Ces exemples démontrent que la polymérisation radicalaire est contrôlée grâce à l'utilisation des xanthates selon l'invention.

Dans les exemples ci-dessous les polymères sont analysés en GPC avec le THF comme solvant d'élution ; M_n est exprimée en équivalents polystyrène (g/mol).

Exemple 2.1 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de B.

10

On introduit dans un ballon en verre :

- 0,02 mmol d'azo-bis isobutyronitrile (AIBN) (3,38 mg),
- 54,9 mmol d'acrylate d'éthyle (5,5 g)
- 0,69 mmol de xanthate B (0,19 g)
- 15 - 5,97 cm³ de toluène (5,17 g).

20

La solution obtenue est divisée en huit fractions réparties dans autant de tubes de Carius. Les tubes sont connectés à une rampe à vide, plongés dans l'azote liquide, puis on effectue trois cycles "congélation / vide / retour à l'ambiante" sur le contenu de chaque tube afin de les dégazer. Ils sont ensuite scellés sous vide. Après retour à l'ambiante, ils sont immergés dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. L'un après l'autre, à des intervalles de temps (t) réguliers, ils sont sortis du bain d'huile et plongés dans l'azote liquide pour stopper la polymérisation et être analysés.

25

Le polymère est récupéré par ouverture du tube puis évaporation des traces de monomère résiduel.

On contrôle également :

- la conversion en précurseur par GPC (détection UV) et
- la conversion en monomère par gravimétrie.

30

Les résultats obtenus sont reportés en tableau 1 et figure 1.

35

Tableau 1

Essai	t (min)	Conversion en monomère (%)	Conversion en précurseur (%)	M _n	M _w /M _n
1	5	<1			
2	15	4,2	36,3	2790	1,98
3	20	11	72,6	2940	2,00
4	25	25,7	73,4	3600	1,81
5	35	46,4	92	5115	1,58
6	53	84,1	> 99	6756	1,52
7	80	89,9	> 99	7716	1,43
8	140	91,8	> 99	7946	1,42

Sur la figure 1, on compare les résultats obtenus avec le xanthate B à ceux obtenus avec du a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle (R^2 = éthyle), dans les mêmes conditions de concentrations molaires initiales et de température.

On constate qu'avec le xanthate B, la valeur de M_n est mieux contrôlée : elle se rapproche de la valeur théorique (M_{n th}) dès le début de la polymérisation, contrairement au cas de la polymérisation avec le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

En outre, la valeur de M_w/M_n tend rapidement vers 1 dans le cas du xanthate B, tandis que cette valeur reste stabilisée à plus de 1,6 pour le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

Exemple 2.2 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de C.

On prélève 1,08 ml d'une solution composée de 3,9 mg d'AIBN et de 7,5 ml d'acrylate d'éthyle. Cette fraction est ajoutée à 68,1 mg (0,126 mmol) de xanthate C placé dans un tube de Carius. Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. La réaction a lieu pendant 21h à 80°C.

La conversion en monomère est de 95 %.

La conversion en xanthate est de 100 %.

M_n vaut 9400 g/mol.

M_w/M_n vaut 1,48.

On constate qu'à taux de conversion élevé, la valeur de l'indice de polymérisation est faible et proche de 1.

Exemple 2.3 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de A.

- 5 On introduit dans un ballon en verre :
- 0,01 mmol d'AIBN (1,69 mg),
 - 31,9 mmol d'acrylate d'éthyle (3,192 g),
 - 0,4 mmol de xanthate A (0,15 g),
 - 3,47 cm³ de toluène (3 g).
- 10 De manière analogue à l'exemple 2.1, cinq tubes sont préparés et scellés sous vide. Les analyses sont réalisées de la même manière.

Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

15

Tableau 2

Essai	t (min)	Conversion en monomère (%)	Conversion en précurseur (%)	M _n	M _w /M _n
1	15	<1			
2	25	11,3	42,6	3603	1,76
3	35	24,7	70,4	4590	1,62
4	45	45,3	93,9	5934	1,55
5	90	81,8	> 99	8380	1,41

On constate que les valeurs de l'indice de polydispersité est proche de 1,4 à conversion élevée.

20

Exemple 2.4. - Homopolymérisation du styrène en présence de B.

- On introduit dans un ballon en verre :
- 3,016 g (3,32 ml, 28,9 mmol) de styrène
 - 0,1 g (0,36 mmol) de xanthate B
 - 3,32 ml de toluène.

25

Le mélange obtenu est séparé en 5 fractions réparties en autant de tubes de Carius. Après avoir été dégazés puis scellés sous vide, ils sont placés dans une étuve maintenue à 110°C. A intervalles de temps réguliers, les tubes sont retirés, refroidis puis ouverts. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3 et sur la figure 2.

30

Tableau 3

Essai	T (heures)	Conversion en monomère (%)	M_n	M_w/M_n
1	2	7,8	2660	1,93
2	5,33	16	2940	1,89
3	16,25	28	3520	1,77
4	25,5	41,1	3830	1,76
5	89,5	65,8	5600	1,57

5 Sur la figure 2, on compare les résultats obtenus avec le xanthate B à ceux obtenus avec du a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle (R^2 = éthyle), dans les mêmes conditions de concentrations molaires initiales et de température.

On constate qu'avec le xanthate B, la valeur de M_n est mieux contrôlée : elle se rapproche de la valeur théorique ($M_{n_{th}}$) dès le début de la polymérisation, contrairement
10 au cas de la polymérisation avec le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

En outre, la valeur de M_w/M_n tend rapidement vers 1 dans le cas du xanthate B, tandis que cette valeur reste stabilisée à environ 2 pour le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle).

15

Exemple 2.5 - Homopolymérisation de l'acétate de vinyle en présence de B.

On introduit dans un tube en verre :

- 4,73 g (55 mmol) d'acétate de vinyle
- 20 - 0,19 g (0,69 mmol) de xanthate B
- 3,38 mg (0,02 mmol) d'AIBN.

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 8h20 à 60°C, le tube est ouvert et le polymère est analysé :

- conversion en monomère : 11,3 %
- 25 - M_n = 740 g/mol
- M_w/M_n = 1,19.

On constate que, dans les mêmes conditions de température et de concentration initiale, le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle) permet de

contrôler M_n ($< 1000\text{g/mol}$) à environ 10 % de conversion en monomère, cependant la valeur de M_w/M_n reste voisine de 1,5.

Exemple 2.6 - Homopolymérisation du styrène en présence de B.

5

On introduit dans un tube en verre :

- 0,81 g (0,9 ml, 7,8 mmol) de styrène
- 27,7 mg (0,1 mmol) de xanthate B
- 0,93 ml de toluène

10

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 114 heures à 120°C , le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 84,4 %
- $M_n = 7500\text{ g/mol}$
- $M_w/M_n = 1,57$

15

On constate qu'à taux de conversion élevé, la valeur de l'indice de polymérisation est faible et proche de 1.

Exemple 2.7 - Homopolymérisation de l'acrylate d'éthyle en présence de B.

20

On introduit dans un tube en verre:

- 1,61 g (1,75 ml, 16,1 mmol) d'acrylate d'éthyle
- 52,6 mg (0,19 mmol) de xanthate B
- 1,84 ml de toluène

25

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20 h à 80°C , le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 88,1 %
- $M_n = 8200\text{ g/mol}$
- $M_w/M_n = 1,69$

30

On constate qu'à taux de conversion élevé, la valeur de l'indice de polymérisation est faible et proche de 1.

35

EXEMPLES 3 - SYNTHÈSES DES POLYMERES A BLOCS**Exemple 3.1 - Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacrylate d'éthyle**

5

On introduit dans un tube en verre:

- 0,25 g du polystyrène décrit dans l'exemple 2.6

- 0,3 g (3 mmol) d'acrylate d'éthyle

- 0,15 mg ($9 \cdot 10^{-7}$ mol) d'AIBN

10

- 0,57 ml de toluène

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 120°C, le tube est ouvert et le copolymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 40,1 %

- $M_n = 12400$ g/mol

15

- $M_w/M_n = 1,45$

On constate que, dans les mêmes conditions de température et de concentration initiale, le xanthate de l'art antérieur (a-(O-éthylxanthyl)propionate d'éthyle) conduit à un copolymère dibloc présentant un indice de polydispersité de 1,8.

20

Exemple 3.2 - Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacrylate de butyle

On introduit dans un tube en verre :

25

- 0,175 g du polystyrène décrit dans l'exemple 2.6

- 0,27 g (2,12 mmol) d'acrylate de butyle

- 0,15 mg ($9 \cdot 10^{-7}$ mol) d'AIBN

- 0,57 ml de toluène

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 120°C, le tube est ouvert et le copolymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

30

- conversion en monomère : 42,4 %

- $M_n = 12100$ g/mol

- $M_w/M_n = 1,66$

35

Exemple 3.3 - Synthèse d'un copolymère dibloc polyacrylate d'éthyle-b-polyacétate de vinyle

On introduit dans un tube en verre :

- 5 - 0,2 g de polyacrylate d'éthyle décrit dans l'exemple 2.7
- 0,2 g (2,3 mmol) d'acétate de vinyle
- 0,44 mg ($3,6 \cdot 10^{-6}$ mol) d'AIBN
- 0,32 g de méthyléthylcétone

Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 80°C, le tube est ouvert et

10 le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- conversion en monomère : 71 %
- $M_n = 13300$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,66$

15 **Exemple 3.4 - Synthèse d'un copolymère dibloc polystyrène-b-polyacétate de vinyle**

On introduit dans un tube en verre:

- 0,2 g de polystyrène décrit dans l'exemple 2.6
- 20 - 0,2 g (2,3 mmol) d'acétate de vinyle
- 0,44 mg ($3,6 \cdot 10^{-6}$ mol) d'AIBN
- 0,32 ml de toluène

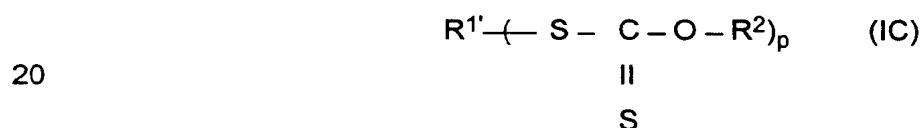
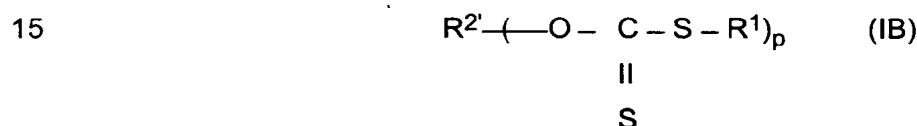
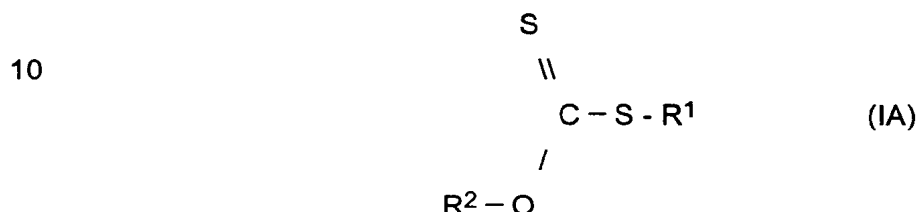
Le tube est dégazé, puis scellé sous vide. Après 20h à 80°C, le tube est ouvert et le polymère est caractérisé. Les résultats sont les suivants :

- 25 - conversion en monomère : 74 %
- $M_n = 12800$ g/mol
- $M_w/M_n = 1,61$

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères, caractérisé en ce qu'on met en contact :

- 5 - au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
 - au moins une source de radicaux libres, et
 - au moins un composé de formule générale (IA), (IB) ou (IC) :



dans lesquelles :

- R^2 et $\text{R}^{2'}$ représentent :

- 25 . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou
 . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou
 . un hétérocycle (iii), saturé ou non,

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) étant substitués par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome,

- R^1 et $\text{R}^{1'}$ représentent :

- 30 . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 ou
 . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
 ou
 . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

35 ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :
 alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle ($-\text{COOR}$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoyle ($-\text{CONR}_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle,

arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

5

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou

. une chaîne polymère,

- p est compris entre 2 et 10.

10

2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que R² et R^{2'} sont substitués par au moins un atome de fluor.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R² représente un groupe de formule : -CH₂R⁵, dans laquelle R⁵ représente un groupe alkyle substitué par au moins un atome de fluor, de chlore et/ou de brome.

15

4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce R² est choisi parmi les groupes suivants :

20

- CH₂CF₃,

- CH₂CF₂CF₂CF₃,

- CH₂CH₂C₆F₁₃.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R¹ représente :

25

- un groupe de formule CR^{1'}R^{2'}R^{3'}, dans laquelle :

. R^{1'}, R^{2'} et R^{3'} représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus, ou

. R^{1'} = R^{2'} = H et R^{3'} est un groupe aryle, alcène ou alcyne,

- ou un groupe -COR⁴ dans lequel R⁴ représente un groupe (i), (ii) ou (iii).

30

6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que R¹ est choisi parmi les groupes :

- CH(CH₃)(CO₂Et)

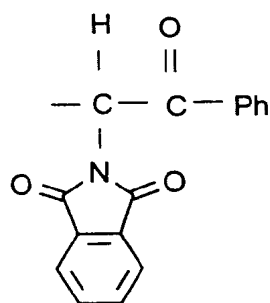
- CH(CH₃)(C₆H₅)

35

- CH(CO₂Et)₂

- C(CH₃)(CO₂Et)(S-C₆H₅)

- C(CH₃)₂(C₆H₅)



7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la polymérisation met en œuvre un composé de formule (IA).
8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé de formule (IA) est choisi parmi le α -(O-heptafluorobutylxanthy)propionate d'éthyle ($R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), le α -(O-trifluoroéthylxanthy)propionate d'éthyle ($R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CF}_3$) et le α -(O-tridécafluorooctanylxanthy)propionate d'éthyle ($R^1 = \text{CHCH}_3(\text{CO}_2\text{Et})$, $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques et les nitriles vinyliques.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle et le propionate de vinyle.
11. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé, une source de radicaux libres et un composé de formule (IA), (IB) ou (IC).
12. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.
13. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 10 en utilisant :
- des monomères différents de la mise en œuvre précédente, et

- à la place du composé précurseur de formule (IA), (IB) ou (IC), le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

14. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication
5 précédente.

15. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

10 16. Polymère à blocs selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- 15 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

1/2

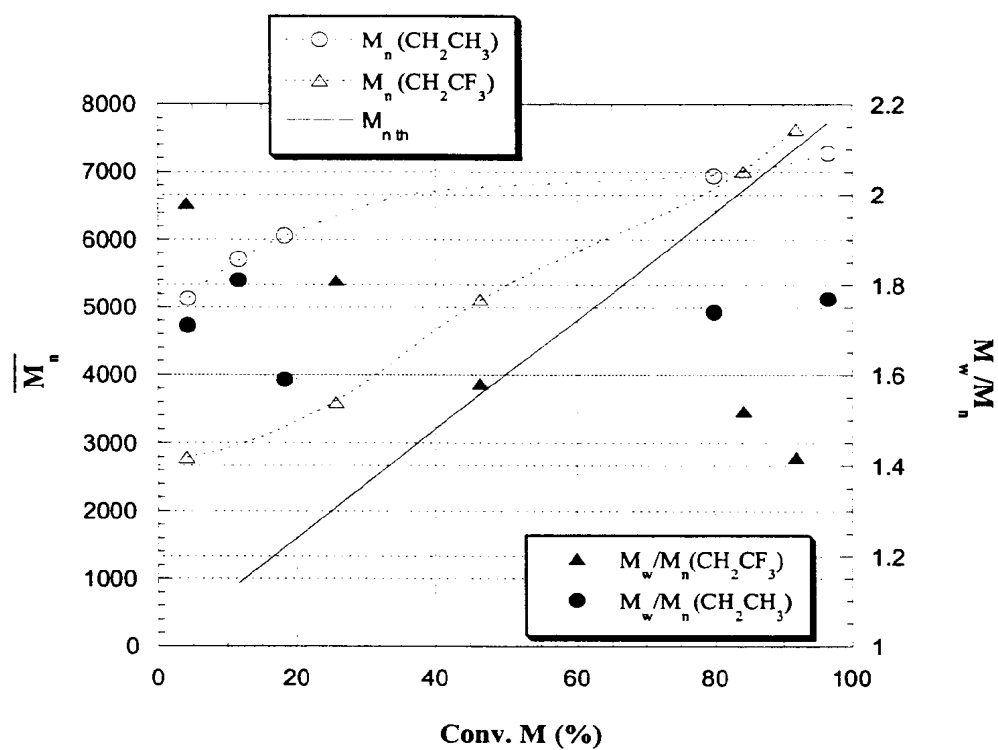


Figure 1

2/2

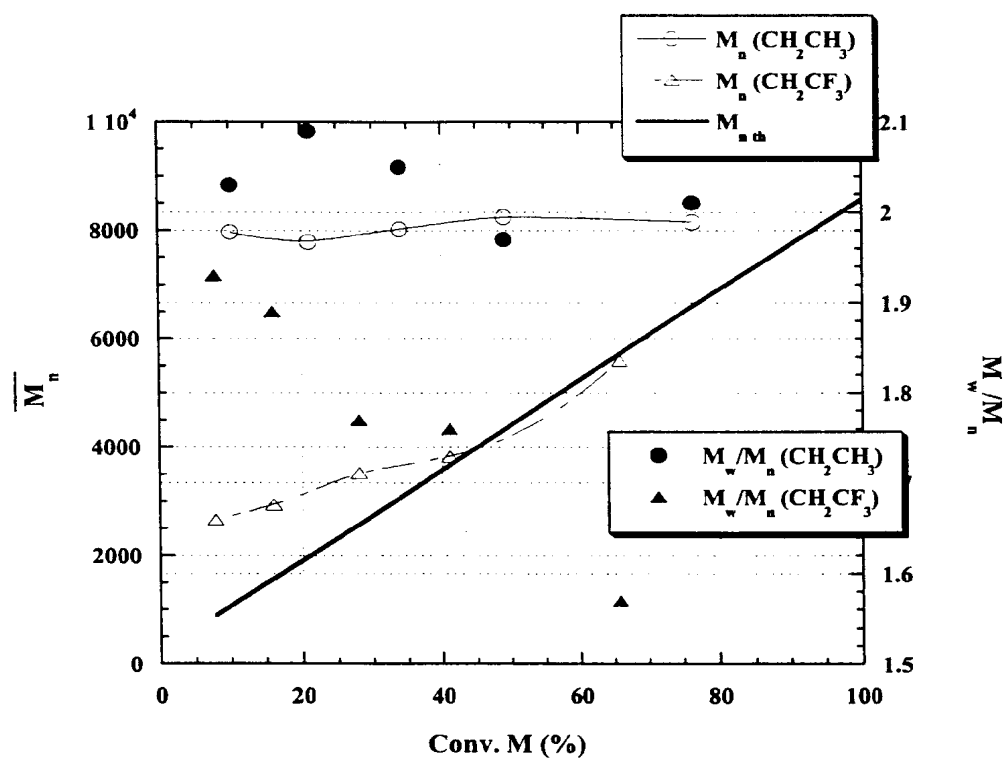


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 00/01438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F293/00 C08F2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07C C07F D21H C08C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 January 1998 (1998-01-15) * page 4, ligne 1 - page 7, ligne 5 ; page 6, ligne 18 ; abrégé ; page 6, ligne 1-6 * page 11, line 33 -page 12, line 32; claim 9	1,5-7, 9-16
X	WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ;RHODIA CHIMIE (FR); CORPART PASCALE (FR); MICHE) 30 December 1998 (1998-12-30) cited in the application * page 11, ligne 4 - page 12, ligne 29 ; page 5, ligne 18 - page 7, ligne 3 ; abrégé ; page 17, ligne 1-23 * page 8, line 1 -page 9, line 15; claims 1-23	1,2,5-7, 9-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2000

Date of mailing of the international search report

22/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/FR 00/01438

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 13903 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 20 August 1992 (1992-08-20) * page 2, ligne 22 - page 3, ligne 30 ; revendications 1-7 ; abrégé * page 4, line 11-16 ----	1-3,5-7, 9-11
X	US 3 862 975 A (CSONTOS ALAN A) 28 January 1975 (1975-01-28) * colonne 2, ligne 23 - colonne 4, ligne 18 * column 6, line 14-19 ----	1-5,9-11
P,X	FR 2 773 161 A (RHONE POULENC CHIMIE) 2 July 1999 (1999-07-02) abstract; claims 1-20 -----	1,2,5-7, 9-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat I Application No
PCT/FR 00/01438

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 3603397 A BR 9710219 A CA 2259559 A CN 1228787 A EP 0910587 A	02-02-1998 10-08-1999 15-01-1998 15-09-1999 28-04-1999
WO 9858974 A	30-12-1998	FR 2764892 A AU 8342598 A EP 0991683 A NO 996389 A ZA 9805450 A	24-12-1998 04-01-1999 12-04-2000 23-02-2000 06-01-1999
WO 9213903 A	20-08-1992	AT 166363 T AU 663071 B CA 2103595 A DE 69225591 D DE 69225591 T EP 0586379 A US 5739228 A	15-06-1998 28-09-1995 07-08-1992 25-06-1998 07-01-1999 16-03-1994 14-04-1998
US 3862975 A	28-01-1975	CA 1029739 A JP 50070486 A	18-04-1978 11-06-1975
FR 2773161 A	02-07-1999	AU 1883199 A AU 1971499 A WO 9935177 A WO 9935178 A	26-07-1999 26-07-1999 15-07-1999 15-07-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/01438

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F293/00 C08F2/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F C07C C07F D21H C08C C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998 (1998-01-15) * page 4, ligne 1 - page 7, ligne 5 ; page 6, ligne 18 ; abrégé ; page 6, ligne 1-6 * page 11, ligne 33 -page 12, ligne 32; revendication 9	1, 5-7, 9-16
X	WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ;RHODIA CHIMIE (FR); CORPART PASCALE (FR); MICHE) 30 décembre 1998 (1998-12-30) cité dans la demande * page 11, ligne 4 - page 12, ligne 29 ; page 5, ligne 18 - page 7, ligne 3 ; abrégé ; page 17, ligne 1-23 * page 8, ligne 1 -page 9, ligne 15; revendications 1-23	1, 2, 5-7, 9-16

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01438

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 92 13903 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 20 août 1992 (1992-08-20) * page 2, ligne 22 - page 3, ligne 30 ; revendications 1-7 ; abrégé * page 4, ligne 11-16 -----</p>	1-3,5-7, 9-11
X	<p>US 3 862 975 A (CSONTOS ALAN A) 28 janvier 1975 (1975-01-28) * colonne 2, ligne 23 - colonne 4, ligne 18 * colonne 6, ligne 14-19 -----</p>	1-5,9-11
P,X	<p>FR 2 773 161 A (RHONE POULENC CHIMIE) 2 juillet 1999 (1999-07-02) abrégé; revendications 1-20 -----</p>	1,2,5-7, 9-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/01438

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 3603397 A BR 9710219 A CA 2259559 A CN 1228787 A EP 0910587 A	02-02-1998 10-08-1999 15-01-1998 15-09-1999 28-04-1999
WO 9858974 A	30-12-1998	FR 2764892 A AU 8342598 A EP 0991683 A NO 996389 A ZA 9805450 A	24-12-1998 04-01-1999 12-04-2000 23-02-2000 06-01-1999
WO 9213903 A	20-08-1992	AT 166363 T AU 663071 B CA 2103595 A DE 69225591 D DE 69225591 T EP 0586379 A US 5739228 A	15-06-1998 28-09-1995 07-08-1992 25-06-1998 07-01-1999 16-03-1994 14-04-1998
US 3862975 A	28-01-1975	CA 1029739 A JP 50070486 A	18-04-1978 11-06-1975
FR 2773161 A	02-07-1999	AU 1883199 A AU 1971499 A WO 9935177 A WO 9935178 A	26-07-1999 26-07-1999 15-07-1999 15-07-1999